

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-282390

(43)Date of publication of application : 14.11.1989

(51)Int.Cl.

D06M 14/12
B01J 47/12
// D01F 6/60

(21)Application number : 63-110920

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 06.05.1988

(72)Inventor : KUBO NAMI
HENMI MASAHIRO
YOSHIOKA TOSHIO

(54) ULTRA-FINE ION-EXCHANGE FIBER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject ion-exchange fiber having extremely high ion-exchange speed and exhibiting remarkable effect in the ion-exchange and adsorption separation in dilute state by graft-polymerizing ion-exchange group to ultrafine fibers.

CONSTITUTION: An ultrafine fibrillated fibers having a fiber diameter of 0.00001W0.1 μ m are produced by spinning a multicore sea-island type composite fiber composed of polyester, polyamide, etc., drawing said composite fiber and removing the sea-component from the product. The fibrillated ultrafine fiber is immersed in an acidic vinyl monomer having carboxyl group, preferably a solution of a mixture of acrylic acid and methacrylic acid and the monomers are polymerized to obtain an ultrafine ion-exchange fiber containing cation-exchange group introduced into the fiber. Since the obtained fiber has large specific surface area and extremely high ion-exchange rate, it can be suitably applied in a wide application field such as the softening of water, desalination of sea water and removal of harmful metals.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平1-282390

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成1年(1989)11月14日
 D 06 M 14/12 7438-4L
 B 01 J 47/12 E-8017-4G
 // D 01 F 6/60 3 2 1 C-6791-4L 審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑬ 発明の名称 超極細イオン交換繊維及びその製造法

⑰ 特 願 昭63-110920

⑱ 出 願 昭63(1988)5月6日

⑲ 発 明 者 久 保 奈 美 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 辺 見 昌 弘 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 吉 岡 敏 雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

超極細イオン交換繊維及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 系の直径が0.00001~0.1μmの超極細イオン交換繊維。

(2) 基材にイオン交換基をグラフト重合してなる請求項(1)記載の超極細イオン交換繊維。

(3) イオン交換基導入用基材がポリアミドあるいはポリエステルである請求項(2)記載の超極細イオン交換繊維。

(4) 導入するイオン交換基がカルボキシル基である請求項(3)記載の超極細イオン交換繊維。

(5) 多芯海島複合繊維の海成分を除去して直径が0.00001~0.1μmの島成分にイオン交換基をグラフト重合させることを特徴とする超極細イオン交換繊維の製造法。

(6) イオン交換基導入用超極細繊維がポリアミドあるいはポリエステルであり、そのイオン交換基がカルボキシル基を有する酸性ビニル単量体で

ある請求項(5)記載の超極細イオン交換繊維の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、超極細のイオン交換繊維及びその製造法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、イオン交換や吸着を必要とする工業分野ではイオン交換樹脂が広範囲に利用されている。

しかしイオン交換樹脂の交換基は樹脂粒子の表面に比較して網目構造の内部に極めて多く存在しているため、総交換容量の大きさに比べ反応速度の点でやや問題が残る。

また、粒子内部への拡散速度が非常に小さいので、一定時間におけるその交換容量は小さくなる。

それらの欠点を樹脂で補おうとすると、出来るだけ粒径を細かくして粉末化し比表面積を大きくするという方法をとらざるをえないが、そうすると粉末の凝集或いは圧密化現象が起こり、フィルターの目詰まりや圧損の上昇が発生する。また、

フィルターの選択等も複雑になり、取り扱いが数段困難になるという欠点があった。

そこで、それらの欠点を補うためイオン交換繊維が考えられた。イオン交換繊維は、樹脂に比較して活性表面積が大きいので反応速度が大きく、高分子量の有機イオンに対する吸着性が大きい。また、繊維状のため形態の自由度が増し、そのかさ高さから圧損が低いため、非常に取り扱いが容易であることなど有利な特長が多々ある。

しかし、現在までに提案のイオン交換繊維は、イオン交換用ポリマーと補強用ポリマーからなる多芯型混合繊維、および補強用ポリマーを芯成分とし、イオン交換用ポリマーを鞘成分とする芯鞘型複合繊維が用いられていた。特に多芯型複合繊維を基体としたイオン交換繊維は優れた性能を有してはいるが、イオン交換用ポリマーと補強用ポリマーを必要とするため、その構造から極細化は不可能であった。

あるいは通常の繊維にイオン交換基を導入したものもあるが、こちらは導入する交換基が限定され

かつ前述のものに比べイオン交換性能が劣る（特にイオン交換速度が非常に小さい）という欠点があった。

近年、イオン交換や吸着・分離に対するニーズがより精密になってきており、より稀薄な中から正確にイオン交換や吸着・分離することが要求されている。それに対応するべく、活性比表面積を広げ、かつ繊維としての特長を生かすためし／Dを大きくしようとする、繊維径の極細化が絶対に必要になってきた。

また、極細化することによって比表面積が大幅に増大し、同様の工程でより多くのイオン交換基を導入することが出来、単位重量当りの交換容量を大きくすることも可能となった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、より高度なイオン交換・吸着分離に対するニーズに答えることのできる超極細のイオン交換繊維及びその製造法の提供を目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち本発明は、次の構成を有する。

(1) 系の直径が0.00001～0.1μmの超極細イオン交換繊維。

(2) 基材にイオン交換基をグラフト重合してなる上記(1)記載の超極細イオン交換繊維。

(3) イオン交換基導入用基材がポリアミドあるいはポリエステルである上記(2)記載の超極細イオン交換繊維。

(4) 導入するイオン交換基がカルボキシル基である上記(3)記載の超極細イオン交換繊維。

(5) 多芯海島複合繊維の海成分を除去して直径が0.00001～0.1μmの島成分にイオン交換基をグラフト重合させることを特徴とする超極細イオン交換繊維の製造法。

(6) イオン交換基導入用超極細繊維がポリアミドあるいはポリエステルであり、そのイオン交換基がカルボキシル基を有する酸性ビニル単量体である上記(5)記載の超極細イオン交換繊維の製造法。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の超極細イオン交換繊維は、第1図に示す多芯海島型複合繊維として紡糸された糸を延伸することによって細糸化し、その海成分Aを除去（例えば溶解）して島成分Bを極細糸として取りだし、これに種々のイオン交換基を持つモノマーをグラフト重合させることによって得られる。

本発明の超極細イオン交換繊維の基体となる多芯海島型複合繊維の島成分の割合は、通常10～90％程度であるが紡糸安定性・延伸性等を考慮に入れて20～80％程度が好ましい。島の個数は特に限定は無く通常10個以上であるが、経済性・能率の面から多い方が好ましく、またできるだけ島部分を細線化するため少なくとも300個以上が好ましい。紡糸直後の多芯海島型複合繊維の直径は1～10μmである。

島成分としては、ポリエステル・ポリアミド等のホモ重合体、又はこれらの共重合体・ブレンド体が好ましく用いられる。

海成分としては、ポリスチレンのホモ重合体、ポリスチレンと2-エチルエキシルアクリレート

の共重合体、ポリエステル（島がポリアミドの場合のみ）、水溶性ポリエステル、ナイロン（島がポリエステルの場合のみ）等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

延伸倍率は通常2～10倍程度にするのが好ましい。倍率があまり大きいと糸径の均一性が悪くなり、小さいと糸径が太くなるためである。延伸後、多芯海島型複合繊維の直径は0.2～5μm程度になる。河成分はナイロンであれば半酸処理、ポリエステルであればアルカリ処理、スチレンであればトリクレンで処理、水溶性ポリエステルであれば熱水処理等その成分によって適当な方法で処理すれば溶解除去でき、島成分がそのまま超極細繊維として取り出せる。その際の糸径が0.0001～0.1μm未満である。

この繊維は、ポリアミド・ポリエステルあるいはその共重合体であるので強度・耐薬品性等なら問題は無い。かつ極細形態をとっているため単糸強度は大きくなる傾向をとる。

この極細の基体にグラフト重合によってイオン

交換基を有するモノマーを付与する。イオン交換基とはアニオン交換基、カチオン交換基、キレート形成能を有するキレート基等を意味する。アニオン交換基としては、ハロアルキル化物をトリメチルアミン等の第3級アミンで処理することによって得られる強塩基性アニオン交換基、及びイソプロピルアミン、ジエチルアミン、ピペラジン、モルホリン等の2級以下のアミンで処理することによって得られる弱塩基性アニオン交換基が好ましく用いられる。

カチオン交換基としてはスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基等が好ましく用いられる。キレート基としてはキレート形成性官能基であればどのようなものであっても良いが、イミノジ酢酸基、イミノジプロピオン酸基を有する官能基が好ましく用いられる。

これらを有するモノマーをグラフトする方法は任意であり一つに限るものではない。代表的なものとしてカルボキシル基を有する酸性ビニル単量体をレドックス触媒下で溶液グラフト重合してナ

イロンあるいはポリエステル基体に導入し、カルボン酸型のカチオン交換繊維を得る方法がある。

カルボキシル基を有する酸性ビニル単量体の具体例としてはアクリル酸・マレイン酸・メタクリル酸・イタコン酸・フテントリカルボン酸等が挙げられるが、アクリル酸とメタクリル酸の混合物が最も効率的にグラフト重合される。

使用する繊維の形態としては、短繊維、フィラメント系、フェルト、絨物、不織布、編物、繊維束、ひも状物、紙などの公知の任意の形態、集合体もしくはそれらの裁断物を挙げることができる。

またグラフト反応も、それらの形態を付与する前後どちらで行っても良い。

本発明の超極細イオン交換繊維は、水の軟化、水および海水の脱塩、有害金属の除去や有用重金属の分離回収、種々の醗液の脱色・脱塩、抗生物質及び医薬品の精製分離、アミノ酸の精製分離、ヨウ素の精製、ホルマリンの精製、水分の除去等の通常のイオン交換樹脂が使用される分野に用いられる。さらに顔料等の色素、タンパク質、酵素、

菌体等のコロイド物質、および硫化水素、ハロゲン化ガスやアンモニア・アミン等の塩基性ガスの吸着・除去にも利用することができる。とりわけ原子力用途への使用は効果を発揮し、原子力関係の用水や廃水、具体的には原子力発電所の復水・燃料プール水・炉心水・脱塩装置逆洗廃水・水蒸気発生ブロー水・湿水分離器ドレン水及びキャビティ水・サプレッションプール水などの処理に適している。

また、超純水の製造、タバコの変異原除去、酸・塩基性触媒反応の触媒等その用途は広範囲に用いられる。

以下に実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔実施例〕

実施例1

島成分にナイロン6、河成分にポリスチレンを用いて、島成分が450本入るように285℃で溶液複合紡糸を行った後、4倍に熱延伸した。

その多芯海島型複合繊維を室温でトリクレンに

浸漬して溶成分を溶解除去し、4時間振とうした後蒸留水で洗浄した。その際、走査型電子顕微鏡で繊維径を測定したところ0.0001 μ mであった。その糸をひき揃えてカットファイバーとし、反応槽中に、アクリル酸1.5部・メタクリル酸4.5部・過硫酸アンモン0.1部・市販の還元剤(三菱化成社製:商品名スーパーライトC)0.4部と水93.5部からなる水溶液を入れ、浴比1:10になるように浸漬させ、80℃で10分間反応させた。これを水洗し、カルボン酸基を有する極細カチオン交換繊維を得た。その極細カチオン交換繊維の糸径を走査型電子顕微鏡で測定したが反応前とほとんど変化はなかった。

次に0.1Nの水酸化トリウム50 ml にこのカットファイバー1.2 g を入れ2時間振とうし、5 ml 精確に測りとりイオン交換容量を測定した。

また、このカットファイバーをイオン交換水に浸した後、家庭用の遠心脱水機で5分間遠心脱水して表面の水分を除去し、ただちに重量(W)を測定し、さらに絶乾して重量(W₀)を測定し、

次式より求めた含水度を測定した。

$$\text{含水度} = (W - W_0) / W_0$$

結果は表1に示す。

また、この極細イオン交換繊維を1N-NaOHでNa型に変換し、イオン交換水で洗浄した後乾燥機で絶乾した。その繊維を1 g 採取し、飲料水2 l の中に入れスターラーで攪拌して、時間を追って100 ml 採取しその硬度分($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)を測定する軟水化実験を行なった。

結果は表2に示す。

硬度分の測定方法は以下のとおりである。

(キレート滴定)

サンプル水100 ml 、pH10緩衝液2 ml 、0.01Mの MgCl_2 1 ml 、EBT試薬3滴を混合しEDTA液で滴定し算出する。

EBT試薬: EBT 0.5 g 、塩酸ヒドロキシルアミン 4.5 g 、エタノール100 ml

EDTA: $\text{CH}_3\text{N}_2\text{NaO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

実施例2

使用した繊維・薬品・温度等全て実施例1と同

様にし、反応時間を60分間に変えて極細カチオン交換繊維を得、イオン交換容量と含水度を測定した。

結果は表1に示す。

比較例

通常のナイロン系(繊維径10 μ m)に実施例2と同様の反応を行ない、交換容量と含水度を測定した。

結果は表1に示す。

また、このイオン交換繊維を用いて実施例1と同様の条件で軟水化実験を行なった。

その結果を表2に示す。

これらの結果よりグラフト重合反応で超極細イオン交換繊維が得られ、そのイオン交換速度は非常に大きく、また多くのイオン交換基が導入できる等イオン交換繊維として著しく優れていることがわかった。

表1. 各繊維の特性

| | 繊維径(μ m) | 含水度 | 交換容量(seq/g) |
|------|---------------|------|-------------|
| 実施例1 | 0.0001 | 1.92 | 2.63 |
| 実施例2 | 0.0001 | 2.30 | 4.64 |
| 比較例 | 10 | 1.8 | 2.74 |

表2. 処理水の $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (CaCO_3 換算)

| 通水時間(Hin) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 120 |
|-----------|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| 実施例 1 | 45 | 30 | 29 | 28 | 28 | 27 | 27 | 26 |
| 比較例 | 45 | 40 | 38 | 37 | 37 | 36 | 35 | 29 |

単位: (ppm)

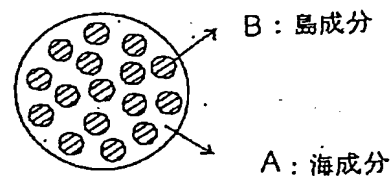
*原水の値は46ppm

〔発明の効果〕

本発明の超極細イオン交換繊維は、従来にない超極細の繊維径を有し、その比表面積の大きさから非常に大きいイオン交換速度を持ち、稀薄な状態でのイオン交換・吸着に大きな効果をもたらす。形態の付与等も非常に簡単でこれまで樹脂では適応できなかった分野にも活用できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の超極細イオン交換繊維に用いられる多芯海島型複合繊維の模式断面図である。



第 1 図

特許出願人 東レ株式会社